

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168657

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

D01F 6/70

D06M 11/44

D06M 11/45

(21)Application number : 09-329712

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 14.11.1997

(72)Inventor : STEPHAN HUETTE
MEYER ROLF-VOLKER DR
WOLLWEBER HANS-JOACHIM DR
HEINRICH KARIN-ANKE

(30)Priority

Priority number : 96 19647571 Priority date : 18.11.1996 Priority country : DE

(54) CHLORINE-RESISTANT ELASTAN FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastan fiber excellent in chlorine resistance by using a polyurethane containing a hydrotalcite and/or a basic metal aluminum hydroxy compound coated with a polyorganosiloxane and/or a polyorganohydrogensiloxane.

$$M_1-A_1(OH)_2(A_2)_n \cdot mH_2O$$

SOLUTION: This elastan fiber excellent in chlorine resistance is obtained by using at least 85% of a segmented polyurethane containing a finely divided hydrotalcite and/or a basic metal aluminum hydroxy compound, represented by formula I [M²⁺ is Mg or Zn; Aⁿ⁻ has a valence of (n) and is OH⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, HPO₄²⁻, a silicate, an acetate or an oxalate; 0<(x)≤0.5 and 0≤(m)<1], especially formula II [(s) is 1-15; (t) is 1-8; (u) is 1-40; (w) is 0-20 and (v) is 1-5; A₂⁻ is CO₃²⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻, a silicate, an acetate or an oxalate] and coated with 0.1-30wt.% of a polyorganosiloxane and/or a polyorganohydrogensiloxane.

$$M_1-A_1(OH)_2(A_2)_n \cdot wH_2O$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168657

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 1 F 6/70

D 0 1 F 6/70

Z

D 0 6 M 11/44

D 0 6 M 11/00

G

11/45

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-329712

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

(31) 優先権主張番号 1 9 6 4 7 5 7 1. 6

(32) 優先日 1996年11月18日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESSELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 シュテファン・ヒュツテ

ドイツ51065ケルン・アンドレアス・グリ
フィウス・シュトラッセ24

(72) 発明者 ロルフ・フォルカー・マイアー

ドイツ51373レーフェルクーゼン・バルタ
ー・フレックス・シュトラッセ11

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐塩素性エラストン繊維

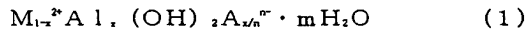
(57) 【要約】

【課題】 ポリウレタン組成物及び特にこのものから生成される、水性の、塩素含有環境、例えば水泳プール中での水着に使用し得る弾性ポリウレタン繊維。

【解決手段】 本発明により殊にポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサンとポリオルガノヒドロジェンシロキサンとの混合物で被覆されるハイドロタルサイト及び／または他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を含むポリウレタン組成物及び特にこのものから生成される弾性ポリウレタン繊維が提供される。

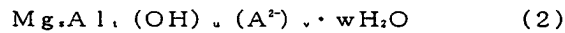
【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維が、細かく分割されたハイドロタル *



式中、 M^{2+} はマグネシウムまたは亜鉛、殊にマグネシウムを表し、

A^{n-} は価数 n を有し、かつ OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、



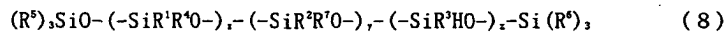
式中、 s は 1～15 の数であり、

t は 1～8 の数であり、

u は 1～40 の数であり、

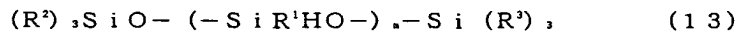
w は 0～20 の数であり、

v は 1～5 の数であり、そして A^{n-} は CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊に CO_3^{2-} である、その他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を ★



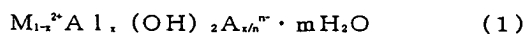
式中、 x は 0～500 の数であり、 y は 0～300 の数であり、そして z は 0～300 の数であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は相互に独立して炭素原子 1～4 個を有する飽和及び／または不飽和の、随時また分枝鎖状であってもよいアルキル残基及び／または随時またアルキル置換されていてもよい炭素原子 6～9



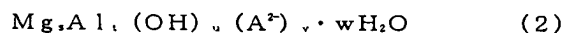
のものであり、ここに式 (13) において $m = 5 \sim 200$ であり、残基 R^1 、 R^2 、 R^3 が相互に独立して式

(8) に関連して同じ名称の残基としての意味を有し、そしてポリオルガノシロキサン及びポリオルガノハイドロジェンシロキサンが 4 : 1 乃至 1 : 4 間の定量的比率 ◆



式中、 M^{2+} はマグネシウムまたは亜鉛、殊にマグネシウムを表し、

A^{n-} は価数 n を有し、かつ OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、



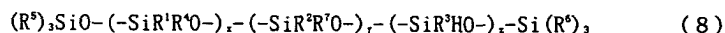
式中、 s は 1～15 の数であり、

t は 1～8 の数であり、

u は 1～40 の数であり、

w は 0～20 の数であり、

v は 1～5 の数であり、そして A^{n-} は CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊に CO_3^{2-} である、その他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を



式中、 x は 0～500 の数であり、

y は 0～300 の数であり、そして z は 0～300 の数であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は相互に独立して炭素原子 1～4 個を有する飽和及び／または不飽和の、随時また分枝鎖状であってもよいアルキル残基及び／または

* サイト及び／または殊に一般式 (1)

※ HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊に CO_3^{2-} であり、 $0 < x \leq 0.5$ 及び $0 \leq m < 1$ である、または殊に式

※ (2)

★ 含み、そしてこれにより金属アルミニウムヒドロキシ化合物が 0.1～30 重量%、殊に 0.5～25 重量%のポリオルガノシロキサン及び／またはポリオルガノハイドロジェンシロキサンで被覆されることを特徴とする、少なくとも 85% のセグメント化されたポリウレタンからなる増大された耐塩素性を有するエラストン繊維。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサンが、一般式 (8)

☆ 個を有するアリール残基を表し、そして R^1 は炭素原子 6～18 個を有するアルキル残基または水素を表す、のものであることを特徴とする、請求項1に記載のエラストン繊維。

【請求項3】 ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが、一般式 (13)

◆ で存在することを特徴とする、請求項1または2に記載のエラストン繊維。

【請求項4】 ポリウレタンが、細かく分割されたハイドロタルサイトまたは殊に一般式 (1)

(1)

HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊に CO_3^{2-} であり、 $0 < x \leq 0.5$ 及び $0 \leq m < 1$ である、または殊に式 (2)

(2)

含み、そしてこれにより金属アルミニウムヒドロキシ化合物が 0.1～30 重量%、殊に 0.5～25 重量%のポリオルガノシロキサン及び／またはポリオルガノハイドロジェンシロキサンで被覆されることを特徴とする、ポリウレタン組成物。

【請求項5】 ポリオルガノシロキサンが、一般式 (8)

随時またアルキル置換されていてもよい炭素原子 6～9 個を有するアリール残基を表し、そして R^1 は炭素原子 6～18 個を有するアルキル残基または水素を表す、のものであることを特徴とする、請求項4に記載のポリウレタン。

【請求項6】 好ましくは合成硬質繊維、例えばポリア

ミド、ポリエステルまたはポリアクリル繊維及び／または天然繊維、例えば羊毛、絹または木綿との混合物における、請求項1～3のいずれかに記載のポリウレタン繊維を用いることにより製造される、織物製品、殊に編み物、洋品類または織物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ポリウレタン組成物及び特にこのものから生成される、水性の、塩素含有環境、例えば水泳プール中での水着に使用し得る弾性ポリウレタン繊維に関する。本発明は、殊にポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとの混合物で被覆されるハイドロタルサイトを含み、そして／または他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を含むポリウレタン組成物及び特にこのものから生成される弾性ポリウレタン繊維に関する。

【0002】本発明の範囲内で用いられる「繊維」なる表現は、原理的に公知である紡糸法、例えば乾式紡糸法または湿式紡糸法、並びに熔融紡糸法により製造し得るステープル・ファイバー及び／または連続フィラメントを含む。

【0003】更に本発明は、重合体、殊にポリウレタンに対する補助剤または添加物質としての特殊なマグネシウムアルミニウムヒドロキシ炭酸塩の使用に関する。

【0004】少なくともその85%が例えばポリエーテル、ポリエステル及び／またはポリカーボネートをベースとするセグメント化されたポリウレタンから合成される長鎖の合成重合体からなる弾性ポリウレタン繊維は周知である。かかる繊維からなるヤーン系 (yarn) は、また殊にコルセット、洋品類及び運動着、例えば水泳用衣類または水泳用トランクスに適する織物または材料の製造に使用される。しかしながら、水泳プールにおいては、水はしばしば衛生上の理由で高度に塩素を含み、活性塩素含有量は通常0.5乃至3ppm (百万当たりの部) またはそれ以上の量に達する。ポリウレタン繊維にかかる環境にさらす場合、このことにより繊維の物理的特性、例えばその強さ、の劣化または損失が生じ、そしてこれにより早期の (premature) 織物の損耗が生じる。

【0005】実際の観点において、並の品質の (coarse titre) の繊維の場合、繊維のある程度の劣化は、これらの繊維から製造される織物の使用者によりその劣化が気付かれることなしに、許容され得る。それにもかかわらず、塩素で誘導される劣化に対する繊維状材料の耐久性の改善は、殊に高度の細さを有するヤーン系 (例えば、150デニール以下の力価を有する繊維) に対して必要である。

【0006】水着の用途の分野での弾性ポリウレタンヤーン系の塩素化された水に対する耐久性を改善させる観点から、ポリウレタンはしばしば低分子量の一ヒドロキ

シ官能性、二ヒドロキシ官能性または多ヒドロキシ官能性の重合体の形態でのポリエステルから製造された。しかしながら、脂肪族ポリエステルは高い生物活性を示す。この理由のために、この重合体から製造されるポリウレタンは、これらのものが微生物及びカビにより容易に劣化されるという欠点を有する。更にポリエステルのベースとするポリウレタンの塩素化された水に対する耐久性は満足なものではないことが示された。

【0007】塩素化された水に対する弾性ポリウレタンフィラメントの耐久性を改善させるために、エラストン繊維中の多数の添加剤が記載されている。

【0008】米国特許第4,340,527号、ドイツ国特許第3,124,197号及び米国特許第5,028,642号に、塩素安定化のための、酸化亜鉛のセグメント化されたポリウレタンからなるフィラメント中への配合が記載されている。しかしながら、酸化亜鉛は、殊に酸性条件下 (pH3～4) での織物の染色工程中にフィラメントから洗浄除去されるという重大な欠点を有する。その結果、繊維の塩素化された水への耐久性はかなり減少する。更に、生物活性浄化プラント中のバクテリア培地は、染色工程から生じる亜鉛を含む廃液により死滅される。その結果かかる浄化プラントの操作様式は重大な損害を受け得る。

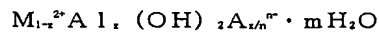
【0009】特開昭59-133,248号に、セグメント化されたポリウレタンからなるフィラメント中へのハイドロタルサイトの配合がその塩素化された水に対する耐久性を改善させる観点から記載されている。重金属を含め安定化に加えて、少量のみの分散されたハイドロタルサイトが酸性範囲 (pH3～4) における染色条件下で洗い流され、そしてその結果塩素化された水への良好な耐久性が保存されると記載されている。しかしながら、欠点としてハイドロタルサイトは、極性溶媒、例えばジメチルアセトアミドまたはジメチルホルムアミド中で及びまたポリウレタン繊維の紡糸溶液中でさえ強く凝集することが明らかになっている。ポリウレタン繊維に対する紡糸溶液中での凝集により紡糸工程中での紡糸ノズルの急速な詰まりが生じ、その結果頻繁な繊維の破断及び紡糸ノズルでの圧力上昇のために紡糸工程をしばしば中断しなければならない。従って比較的長期にわたるかかるポリウレタン組成物 (PU組成物) の紡糸は、この工程では不可能である。加えて、かかるフィラメントは塩素を含む水に対しては適当な耐久性を示さない。

【0010】特開平3-292,364号には、ポリウレタンにおける添加剤の例としてシラン及び／または脂肪酸で被覆されたハイドロタルサイトが記載されている。しかしながら、記載されているスパンデックス繊維の塩素化された水に対する耐久性は適当でないことが見いだされた。更に、シランは、製造にコストがかかる被覆剤であるという欠点を有する。更なる欠点は、ポリアミド硬質繊維を用いる処理の過程において酸性染料、例

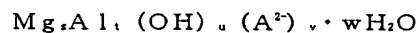
えばTelon染料による記載されているポリウレタン繊維の着色性が適当でなく、そして更に例えばポリウレタン繊維及びポリアミド硬質繊維間の混合繊維のトーン・トーン (tone-to-tone) 染色が不可能であることである。

【0011】ヨーロッパ特許出願公開第558,758号に、付着性脂肪酸と共に結晶水を含むハイドロタルサイトを含むポリウレタン組成物が記載される。この組成物の欠点は、特開平3-292364号に関連して既に記載された組成物の欠点と同様である。即ち記載されているポリウレタン繊維の塩素化された水への耐久性がまだ適当でなく、ポリアミド硬質繊維を用いる処理の過程において酸性染料、例えばTelon染料による記載されているポリウレタン繊維の着色性が適当でなく、そして例えばポリウレタン繊維及びポリアミド硬質繊維からなる混合繊維間のトーン・トーン染色が不可能であることである。

【0012】本発明による目的は、殊に本分野の現状と比較して改善された塩素化された水に対する耐久性、好ましくは重金属を含む添加剤の添加によって達成されるものではない塩素化された水に対する安定性、ポリウレ

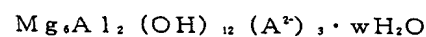
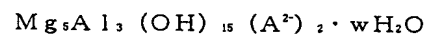


式中、 M^n はマグネシウムまたは亜鉛、殊にマグネシウムを表し、 A^n は価数 n を有し、かつ OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、



式中、 s は1~15の数であり、 t は1~8の数であり、 u は1~40の数であり、 v は1~5の数であり、 w は0~20の数であり、そして A^t は CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊に CO_3^{2-} である、他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を含み、これによりハイドロタルサイトまたは塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物が0.1~30重量%、殊に0.5~25重量%のポリオルガノシロキサン及び/またはポリオルガノヒドロジェンシロキサンで被覆されていることを特徴とする、増大された耐塩素性を有し、かつ少なくとも85%のセグメント化されたポリウレタンを有するポリウレタン組成物及びエラストン繊維により構成される。

【0015】本発明の意味における塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物は、2価の金属イオン、殊にMgまたはZn、殊に好ましくはMg、3価の陽イオンとし★



式中、 A^t 及び w は式(2)を参照して上に示される意味を有する。

【0019】Znを含む繊維の染色に関連して、上記の排水の問題を考慮してマグネシウム化合物が好ましい。

【0020】殊に好ましいハイドロタルサイトまたは塩基性マグネシウムアルミニウムヒドロキシ炭酸塩の例

* タン繊維の紡糸工程またはポリウレタン繊維の物理的特性のいずれにも悪影響を有しない安定剤、殊にまた繊維の特殊な処理、例えば洗浄または染色の場合に繊維から洗い流されず、そして/または効力を失わない安定剤、並びにポリアミド硬質繊維を用いる処理の過程で酸性染料、例えばtelon染料により少なくとも同様であるか、または更に改善され、そして殊にポリウレタン繊維及びポリアミド硬質繊維間のトーン・トーン染色が得られる着色性を有するポリウレタン繊維 (またエラストン繊維と呼ばれる) に対するPU組成物を得ることである。

【0013】本発明によればこの目的は、ポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサン/ポリオルガノヒドロジェンシロキサンの組合せで被覆された有効量の細かく分割されたハイドロタルサイト及び/または他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物をポリウレタン組成物に加えることにより達成される。

【0014】本発明の主題は、ポリウレタンまたはポリウレタン繊維が、細かく分割されたハイドロタルサイトまたは殊に一般式(1)



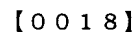
※酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊に CO_3^{2-} であり、 $0 < x \leq 0.5$ 及び $0 \leq m < 1$ である、または殊に式(2)



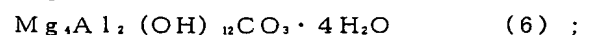
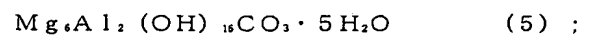
★アルミニウム、ヒドロキシ陰イオン及び他の1価または2価の陰イオン、殊に OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩をベースとする混合塩である。

【0016】ポリウレタンまたはこのものから製造し得るフィラメント中に細かく分割された形態で含まれるハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の量は、重合体の重量を基準として殊に0.05乃至15重量%、好ましくは0.1乃至5重量%、そして殊に0.3乃至4重量%の量である。エラストンフィラメントの場合、その量はフィラメント内及び/またはフィラメントの表面上に分布され得る。

【0017】ハイドロタルサイトまたは金属アルミニウムヒドロキシ化合物の場合、殊に好ましくは式(3)及び(4)で示される。



☆は、式(5)、(6)及び(7)を有するものである：



【0021】ハイドロタルサイトまたは金属アルミニウムヒドロキシ化合物をはつ水性にする観点から、上記の

ポリオルガノシロキサンをハイドロタルサイトまたは金属アルミニウムヒドロキシ化合物を基準として0.1～*



式中、xは0～500の数であり、yは0～300の数であり、そしてzは0～300の数であり、残基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は相互に独立して炭素原子1～4個を有する飽和及び／または不飽和の、随時また分枝鎖状であってもよいアルキル残基及び／または随時またアルキル置換されていてもよい炭素原子6～9個を有するアリール残基を表し、そしてR⁷は炭素原子6～18個を有するアルキル残基または水素を表す、のポリオルガノシロキサンである。

【0022】一般式(8)において残基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶がメチル基を表す場合、式(8)のポリシロキサンは殊に有利な特性を表す。

【0023】殊に好適な方法において、xが0～100の数であり、yが0～100の数であり、そしてzが0～100の数であり、そしてx+y+zが25～300の数を表す式(8)のポリオルガノシロキサンで被覆したハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物を用いる。

【0024】ポリオルガノシロキサンは同様に、ポリオルガノシロキサンに対する一般式(8)においてx=0、y=5～50及びz=5～60であり、ここにy+zが15より大きいものが好ましい。

【0025】更に好適なものは、xが3～500の数であり、y=0及びz=0である該一般式のポリオルガノシロキサンである。

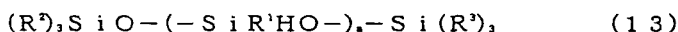
【0026】末端基において残基R⁵及びR⁶は各々の場合にまた異なる置換基を表し得る。このことは異なる置換基もまた末端ケイ素原子に結合し得ることを意味する。

【0027】残基R⁷は直鎖状及び／もしくは分枝鎖状のアルキル残基であり得る。直鎖状残基R⁷の例にはヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル及びテトラデシルがあり、分枝鎖状アルキル残基の例には3-メチルペンチル、2,3-ジメチルブチル、3-ブチルヘキシル及び4-プロピルオクチル残基がある。これに関連してポリオルガノシロキサンは各々の場合に同一もしくは相異なる残基R⁷を含有し得る。好適なアルキル残基R⁷はドデシル及びテトラデシル残基、殊にまた両方の残基を有する化合物の混合物である。

【0028】好適なポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、式

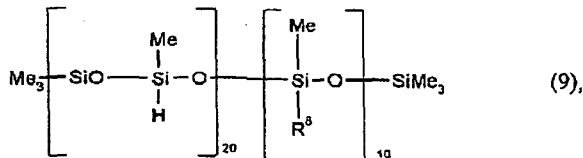
【0029】

【化1】



のポリオルガノハイドロジェンシロキサンの混合物で被覆された金属アルミニウムヒドロキシ化合物を有するエラストマー繊維により構成され、ここに式(13)におい

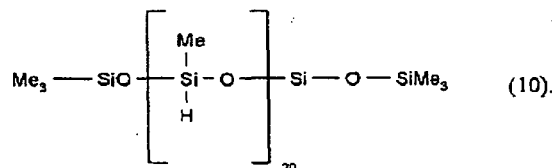
*30重量%の含有量で用いる。好適なものは、一般式



10※【0030】式中、残基R⁸はC₁₂H₂₅及び／またはC₁₈H₃₉を表す、及び

【0031】

【化2】

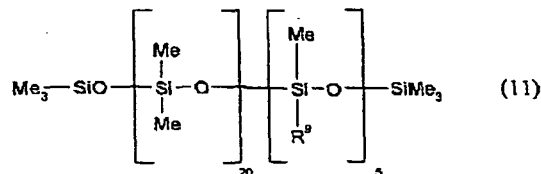


20【0032】のものである。

【0033】好適なポリオルガノシロキサンは、式

【0034】

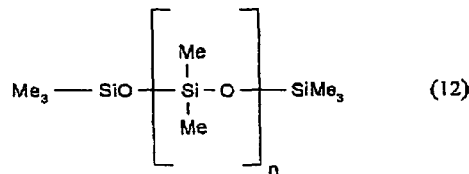
【化3】



30【0035】式中、残基R⁹はC₁₂H₂₅及び／またはC₁₈H₃₉を表す、及び

【0036】

【化4】



40【0037】式中、n=2～100、のものである。

【0038】単なるポリオルガノシロキサンを被覆に用いる場合、製造方法により生じるSiに直接結合する水素の残基は、ハイドロタルサイトの凝集挙動に好適な効果を有する。

【0039】更に他の好適な本発明の主題は、上記のポリオルガノシロキサン及び一般式(13)

※

★てmは5～200の数であり、残基R¹、R²、R³が相互に独立して式(8)の残基の定義に関連して特記される意味を有し、そしてポリオルガノシロキサン及びポリ

★50

オルガノハイドロジェンシロキサンは好ましくは4:1乃至1:4間の重量比で存在する。

【0040】好適なものは、ハイドロタルサイトまたは金属アルミニウムヒドロキシ化合物の量を基準として0.05~25重量%のポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとの混合物で被覆されたかかるハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物である。殊に、0.5~10重量%のポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサン/ポリオルガノハイドロジェンシロキサンで混合物被覆されたハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物を用いることが好ましい。

【0041】ハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の被覆は、ポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサン/ポリオルガノハイドロジェンシロキサン混合物を一緒に、または任意の順番で別々に、好ましくはハイドロタルサイトの最終的粉碎前及び/または中に噴霧及び/または相互混合することにより行い得る。

【0042】これに関連してポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサン/ポリオルガノハイドロジェンシロキサン混合物を乾燥する前にハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の製造工程中に堆積する湿潤フィルターケーキ、ペーストまたはスラリーに混合するか否か、またはこのものを適当な方法で例えば噴霧により最終粉碎直前に乾燥材料に加えるか、またはスチームジェット乾燥の場合にジェットミル中に供給される時にスチームに直接加えるか否かは重要ではない。ポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサン/ポリオルガノハイドロジェンシロキサン混合物は随時添加前にエマルジョンに転化し得る。

【0043】ハイドロタルサイトまたは金属アルミニウムヒドロキシ化合物の製造は、例えば基本的に公知の方法により行う。かかる方法は、例えばヨーロッパ特許出願公開第129,805 A1号または同第117,289 A1号に記載されている。

【0044】ハイドロタルサイト及び/または例えばマグネシウムアルミニウムヒドロキシ炭酸塩の製造は、好ましくはその親化合物、例えば $MgCO_3$ 、 Al_2O_3 及び水から溶媒、例えば水、 C_{1-4} アルコールまたは塩素化された炭化水素の存在下で順次、例えば噴霧乾燥による乾燥及び例えばビード・ミルによる粉碎により行う。

【0045】殊に好適な方法においてハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の被覆は、例えばポリウレタンの製造に関連して使用し得るように溶媒、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドの存在下にて、例えばビード・ミルを用いて粉碎することにより

行う。被覆に用いられるポリオルガノシロキサンまたはポリオルガノシロキサン/ポリオルガノハイドロジェンシロキサン混合物は適当な方法で粉碎すべき材料に加え得るし、または既に上に記載したように、乾燥工程前か、または乾燥工程中にハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物に加え得る。粉碎の工程中に、殊に $10\mu m$ 及びそれ以下、好ましくは $5\mu m$ 以下、そして殊に $2\mu m$ 以下の平均直径(数平均)を有する被覆されたハイドロタルサイトまたは塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の平均粒径が達成される。これらの粒径は既に上に示した方法によりハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の処理により達成される。

【0046】ハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物は、ポリウレタン繊維の製造におけるいずれかの時点でポリウレタンに加え得る。例えば、ハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物は、溶液またはスラリーの状態での繊維添加剤の溶液または分散体に加え、次に繊維紡糸用ノズルに関して上流で重合体溶液と混合するか、またはこのものの中に注入し得る。勿論また、ハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物は、別々に乾燥粉末の状態または適当な媒質中のスラリーの状態での重合体紡糸用溶液に加え得る。更にハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物は、上記の調製物中で重合体の製造工程中に加え得る。本発明によるポリウレタンまたはポリウレタン繊維は、種々の目的のための多数の異なる添加剤、例えばつや消し剤、フィラー、酸化防止剤、染料、着色剤、熱、光、UV照射及び霧煙に対する安定剤等を含むことができ、これによりこれらの添加剤はこれらのものがハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物に対して作用する効果を示さないように投与される。

【0047】本発明による繊維を用いて製造される繊維を加工または着色する場合、殊に失活または繊維からのハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物の溶出を避けることを保証するように注意すべきである。

【0048】ハイドロタルサイト及び/または金属アルミニウムヒドロキシ化合物により安定化されるポリウレタンは、繊維への加工に加えてまた、成型製品、フィルム、エラストマー、発泡剤等に使用し得る。

【0049】ハイドロタルサイト及び/または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物は、ある状況下でポリウレタンからの繊維の製造に対して乾式紡糸法または湿式紡糸法に通常用いられる極性溶媒、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド中で凝集する。更にまた、凝集は溶融紡糸エラストマー繊維の製造に用いられる無溶媒重合体溶融物中

でも生じる。この理由のために、配合されたハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物を用いる紡糸溶液の場合、結果として強いノズル圧力の上昇及び頻繁な繊維の破断が生じる原因となる紡糸用ノズルの詰まりによる紡糸工程中の困難が生じる。本発明によるポリウレタン溶液中へのハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物の配合の場合、紡糸溶液または重合体溶融物中で凝集は生じず、そしてハイドロタルサイト及び／または塩基性マグネシウムアルミニウムヒドロキシ炭酸塩の平均粒径は殆ど不変のままである。

【0050】従ってまた、塩素含有水により誘導される劣化に対するこのように得られるフィラメントの耐久性は、凝集体を含む紡糸溶液または重合体溶融物から得られる繊維と比較して改善されている。

【0051】また本発明の主題は、熱可塑性ポリウレタンによる長鎖合成重合体を溶融状態で紡糸するか、または少なくとも85%のセグメント化されたポリウレタンを有する重合体をポリウレタンに関して15〜50重量%の比、好ましくはポリウレタンに関して20〜45重量%の比で有機溶媒、例えばジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドに溶解し、そして次に紡糸用ノズルによりこの溶液を乾式紡糸法または湿式紡糸法によりフィラメントに生成させ、これにより重合体の重量を基準として0.05〜15重量%、好ましくは0.1〜5重量%、殊に0.3〜4重量%の量のハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物の有効量をフィラメント内及び／またはフィラメントの表面上に分布させる、ポリウレタン繊維の製造方法である。0.05重量%より少ないハイドロタルサイト及び／または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物をフィラメント内またはフィラメントの表面上に分布させる場合、ある状況下で塩素による重合体の劣化に対する効果が満足されない。実質的に15重量%より多いフィラメント内またはフィラメントの表面上のハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物の分布により、繊維の不利な物理的特性が生じることがあり、従って推奨し難い。

【0052】本発明によるポリウレタン組成物に殊に適する上記のようなハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物を好ましくは本法に用いる。本発明による改善されたポリウレタン繊維は、セグメント化されたポリウレタン重合体、例えばポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリカーボネート等をベースとするものからなる。このタイプの繊維は、基本的に公知の方法、例えば米国特許第2,929,804号、同第3,097,192号、同第3,428,711号、同第3,553,290号及び同第3,555,115号またはWO 93/09174号に記載されている方法により製造し得る。更に、ポリウ

レタン繊維は、その製造が例えばドイツ国特許第4,414,327号(sic)に記載される熱可塑性ポリウレタンからなり得る。これらの重合体のあるものは、他のものより塩素で誘導された劣化に対してより敏感である。このことは、例えば下の実施例1における結果の比較から明らかである。この実施例によれば、ポリエーテルをベースとするポリウレタンからなるポリウレタン繊維は、ポリエステルをベースとするポリウレタンからなるポリウレタン繊維よりかなり敏感である。この実施例に示されるように、殊にポリエーテルをベースとするポリウレタン繊維は、ハイドロタルサイト及び／または塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物の添加から他のものより多くの利益を受ける。この理由のために、ポリエーテルをベースとするポリウレタンを含んでなるポリウレタン組成物及び繊維は殊に好ましい。

【0053】ハイドロタルサイトの場合か、或いはまた塩基性マグネシウムアルミニウムヒドロキシ化合物の場合、重金属を含まず、そして毒物学的観点から無害であり、従って好ましい添加剤が問題となる。結果として、エラストン繊維の連続処理の工程、例えば染色の工程において、生物学的に活性な浄化プラントの操作の様式を侵食するかまたは破壊する排水は生成されないことを保証することができる。

【0054】ハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物の配合の結果として、殊に驚くべきことに下の実施例2に示すように、酸性染料、例えばTelon染料によるエラストン繊維の着色性は改善され、そしてポリアミド硬質繊維を用いる処理の工程においてエラストン繊維及びポリアミド繊維間に良好なトーン-トーン染色が達成され得ることが更に見いだされた。エラストン繊維とポリアミド繊維の混合物からなる織物を濃く着色させようとする場合、このことが殊に重要である。加えて染色工程をより迅速に行ない、そして／または染色浴中の染料をより少なくすることが可能となる。同時に、エラストン繊維はより高度の着色を受けそしてポリアミド繊維との間のトーン-トーン染色性が改善されるので、染色の結果はより高い品質のものとなる。

【0055】セグメント化されたポリウレタンもその中で数に入れるポリウレタンは、原理的に、殊に例えばポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルアミドジオール、ポリカーボネートジオール、ポリアクリルジオール、ポリチオエステルジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリヒドロカルボン酸ジオール或いはこのグループに属する化合物の混合物または共重合体よりなる群から選ばれる各々分子の末端にヒドロキシル基を有しかつ600〜4,000の分子量を有する直鎖状の均質重合体または共重合体から製造される。更に、ポリウレタンは、殊に有機ジイソシアネート及び数種の活性水素原子を有する鎖長延長剤、例えばジオール

及びポリオール、ジアミン及びポリアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジド、水またはこれら成分の混合物をベースとする。

【0056】更に本発明の主題は、好ましくは合成硬質繊維、例えばポリアミド、ポリエステルまたはポリアクリル繊維及び／または天然繊維、例えば羊毛、絹または木綿との混合物において、本発明によるポリウレタン繊維を用いることにより製造される、織物製品、殊に編み物、洋品類または織物により構成される。

【0057】下記の試験方法を、本発明の利点の評価に必要とされる種々のパラメーターを測定するために利用する。

【0058】最大の伸長力延伸及び破断長さを測定する観点から、簡単な引張試験を空調状態でエラストンフィラメントヤーン系に対して行う。試験方法はDIN 53834 Part1のモデルに従って行う。製造された試験片を測定ヘッドのフックの周り及び0.001cN/dtexの予備圧縮力を有する10mmのクラスプ (clasp) の周りのループ中に置く。ゲージ長さは200mmである。アルミニウムホイールからなる翼 (vane) をライト・バリア (light barrier) のレベルで正確に吊るす。フィラメントが破断するまでスライドを400%/分 (800mmドロワーオフ) の変形速度で移動させ、次に測定後に最初の位置に再び戻す。試験片1個当たり20回の測定を行う。

【0059】塩素で誘導された劣化に対するエラストン繊維の耐久性を試験するため、繊維から製造した長さ60cmのヤーン系試料 (例えば4フィラメント、全体の力価40デニール) をDIN 54019のモデルに従う「塩素化された水堅牢性試験」に付す。この試験の過程において、ヤーン系を応力がかからないように長さ60cmで特殊な試料ホルダーに取り付ける。実際の「塩素化された水堅牢性試験」の前にpH4.5 (酢酸塩緩衝液) で98℃でのブランク染色を1時間の期間にわたって行う。次に試料を室温で5及び10回、各場合1時間、暗所において緩衝液 (51.0ml 1.0N NaOH、18.6g KCl及び15.5g 硼酸を蒸留水に溶解し、そして1,000mlにメスアップする) 及び20mg/lの塩素含有量を有する次亜塩素酸ナトリウム溶液からなる試験溶液中にてpH8.5で処理する。各処理後に試料を蒸留水で洗浄し、そして空気と接触させて乾燥する。5倍または10倍の処理後に試料の物理的特性を前節に記載のとおり測定する。この「塩素化されたブルー水試験」の過程におけるヤーン系の挙動は、水泳ブルー中に存在する塩素に暴露された水着の織物中の対応するヤーン系の挙動に対応する。

【0060】「塩素化された」水中の塩素濃度は、本明細書においてはヨウ素イオンをヨウ素に酸化できる塩素濃度として定義される。この濃度は、ヨウ化カリウム及びチオ硫酸ナトリウムを用いる滴定により測定され、そ

して試験溶液1リットル当たりのppm「活性塩素」(Cl₂)として特定される。滴定方法は、ヨウ化カリウム1g、リン酸 (85%) 2ml及び10%澱粉溶液1mlを分析しようとする塩素化された水100mlに加え、そして混合物を澱粉/ヨウ素終点が得られるまで0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定するように行う。

【0061】ポリアミド硬質繊維を用いる処理の過程における酸染料によるスパンデックス繊維の着色性の程度並びにスパンデックス繊維と及びポリアミド繊維とのトーン・トーン染色の度合は、タイプDaticolor 3890の分光器により測定する。校正は白色の標準 (硫酸バリウムタイル) により行い、色調差はCie-Labカラー・システムにより測定する。

【0062】本発明を更に下記の実施例により説明するが、これに限定されるものではなく、ここに特記せぬ限り全ての%の数値は繊維の全重量に関するものである。

【0063】

【実施例】実施例1〜3において、エラストン繊維は平均分子量2,000を有するポリテトラヒドロフラン (PTHF) からなるポリエーテルジオールまたはアジピン酸、ヘキサジオール及びネオペンチルグリコールからなるポリエステルジオールから製造した。ジオールをモル比1対1.7を有するメチレンビス (4-フェニルジイソシアネート) (MDI) でキャッピングし、次にジメチルアセトアミド中のエチレンジアミン (EDA) 及びジエチルアミン (DEA) からなる混合物を用いて鎖長延長させた。

【0064】この後、添加剤のストック液を重合体に混合した。このストック液は62.6重量%ジメチルアセトアミド (DMAC)、10.3重量% Cyanox 1790 (American Cyanamidにより製造; 安定剤)、27.0重量%の30%紡糸溶液及び0.001重量%染料Makrolex violett (Bayer AG) からなっていた。このストック液を加工された繊維においてCyanox 1790の含有量が繊維状重合体の固体を基準として1重量%の量になるように紡糸溶液に加えた。

【0065】この紡糸溶液に、30.9重量%二酸化チタン、タイプRKB 2 (Bayer AG)、44.5重量%DMAC及び24.6重量%の22%紡糸溶液からなる第二のストック液を、ポリウレタン-尿素重合体を基準として0.05重量%の二酸化チタン含有量が加工された繊維中に生じるように混合した。

【0066】この紡糸溶液に、13.8重量%の表1に特記されるハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物、55.2重量%ジメチルアセトアミド並びに31.0重量%の30%紡糸溶液からなる第三のストック液を、ポリウレタン-尿素重合体を基準として表1に特記されるハイドロタルサイト及び／または金属アルミニウムヒドロキシ化合物の含有量が加工

された繊維中に生じるように加えた。

【0067】この紡糸溶液に更にストック液を混合した。このものは5.4重量%ステアリン酸マグネシウム、45.0重量%DMAC及び49.6重量%の30%紡糸溶液からなり、そしてステアリン酸マグネシウムの含有量が繊維状重合体の固体を基準として0.20重量%に達するように加えた。

【0068】処理された紡糸溶液を10dtexの力価を有するフィラメントを生成させるように代表的な紡糸装置中にて紡糸ノズルにより乾式紡糸し、これにより各々の場合に4本の個々のフィラメントを一緒にして合一したフィラメントヤーン糸を生成させた。10mPas/25℃の粘度を有するポリジメチルシロキサンからなる繊維状調製物を調製ローラーを用いて塗布し、これにより繊維の重量を基準として約4重量%を塗布した。次に繊維を900m/分の速度で巻いた。

【0069】実施例1

塩素で誘導された劣化に対するエラストン繊維の耐久性に関する測定の試験結果を表1に示す。これに関連してポリエーテル及びポリエステルをベースとするポリウレタン、並びに種々の安定剤及びコーティング剤を用いた。殊に本発明による試料1-5、1-9及び1-11の場合に元の最大引張力の最高%が保存されることがわかった。その結果、これらの試料に関して塩素化された水に対する安定性が望み通りに極めて良好であった。

【0070】実施例2

* その着色性を試験する観点から、表2及び3に挙げられるエラストン繊維をポリアミドと一緒に20:80の比で各々の場合にここに特記される染色用調製物による酸染料を有する別々の浴中で染色した。

【0071】全ての染色工程は1:40の液比を有するTurbomat (Ahiba製) 中で行った。

【0072】エラストン繊維の着色性の程度及びポリアミド硬質繊維を用いるエラストン繊維の処理工程中の酸染料によるトーン・トーン染色の度合をタイプDatacolor 3890の分光計により測定した。装置の校正は白色の標準(硫酸バリウムタイル)により行い、色調差はCielabカラー・システムにより測定した。

【0073】着色性の度合は全体の差DE*により表2に特記する。更なるDE*は参照試料から正の範囲に変化し、試験した試料の着色性はより良好であった。その結果、所望の良好な着色性は殊に試料2-4及び2-5に対する場合であった。

【0074】トーン・トーン染色の度合を同様に全体の差DE*により表3に特記する。試料及び参照試料間のDE*の差が小さければ小さいほど、試験した試料のトーン・トーン染色はより良好であった。その結果、良好及び所望のトーン・トーン染色は殊に試料3-4及び3-5に対する場合であった。

【0075】

【表1】

*

表 1

試料	安定剤	加えられた安定剤の量 (%)	被覆量 (安定剤を基準とする重量%)	培養の濃度 (mg/l)	培養時間 (時間)	最大の引張力 延伸 (%)	最大の引張力 (cN)	元の最大引張力の%
1-1				0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	534 319 0	65 10 0	15 0
1-2	酸化亜鉛	3		0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	568 523 0	63 27 9	43 0
1-3	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3	2% ステアリル酸	0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	549 561 504	60 38 29	63 48
1-4	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	2	5% Baylone 油 MH 15	0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	571 533 461	38 33 21	55 36
1-5	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3	3% Baylone 油 MH 15	0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	551 546 516	60 55 46	92 77
1-6	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3	5% Baylone 油 AC 3103	0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	565 571 571	66 54 47	82 71
1-7	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3	5% Baylone 油 GPN 2253	0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	591 597 603	61 45 42	74 69
1-8	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3		0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	597 554 564	63 42 39	67 62
1-9	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3	5% ポリジメチル シロキサン	0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	585 567 557	64 56 50	88 78
1-10				0 20 20	0 5 x 1 10 x 1	465 339 304	63 28 13	44 21
1-11	$MgAl(OH)_2CO_3 \cdot 5H_2O$	3	5% Baylone 油 MH 15	0 20 20		466 454 380	68 60 51	88 75

* ポリエステルをベースとする重合体

【表 2】

表 2

試料 a)	安定剤	加えられた 安定剤の量 (%)	安定剤を基準 とする被覆量 (重量%)	染色 g	全体の差 DE' b)
2-1	-	-	-	c) d)	0(参照試料) 0(参照試料)
2-2	酸化亜鉛	3	-	c) d)	3.1 2.1
2-3	$Mg_6Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 5H_2O$	3	1% ステア リル酸	c) d)	1.5 0.6
2-4	$Mg_6Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 5H_2O$	3	5% Baysilone 油 GPW 2233	c) d)	14.7 12.9
2-5	$Mg_6Al_2(OH)_4(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	3	5% ポリジメチル シロキサン	c) d)	17.1 18.3

【0077】 a) ポリウレタンはポリエーテルをベースとして合成した；

b) ライトタイプ：D65＝デーライトランプ

c) 0.31% Telon イエロー 3RL；0.32% Telon レッド FRL；0.24% Telon ブルー BRL；2.0% Levegal FTS；pH5.0；98℃/60分

* d) 0.13% Telon オレンジ AGT；0.22% Telo

n ルビー A5B；0.20% Telon ブルー AFN；

1.0% Levegal FTS；0.5% Avolon IS；pH 5.5；98℃/60分

【0078】

【表3】

表 3

試料 a)	安定剤	加えられた 安定剤の量 (%)	安定剤を基準 とする被覆量 (重量%)	染色	全体の差 DE' b)
ポリア ミド				c) d)	0(参照試料) 0(参照試料)
3-1	-	-	-	c) d)	37.8 44.4
3-2	酸化亜鉛	3	-	c) d)	34.6 41
3-3	$Mg_6Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 5H_2O$	3	1% ステア リル酸	c) d)	35.3 42.5
3-4	$Mg_6Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 5H_2O$	3	5% Baysilone 油 GPW 2233	c) d)	30.7 38.1
3-5	$Mg_6Al_2(OH)_4(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$	3	5% ポリジメチル シロキサン	c) d)	21 28.4

【0079】 a) ポリウレタンはポリエーテルをベースとして合成した；

b) ライトタイプ：D65＝デーライトランプ

c) 0.31% Telon イエロー 3RL；0.32% Telon レッド FRL；0.24% Telon ブルー BRL；2.0% Levegal FTS；pH5.0；98℃/60分

※ d) 0.13% Telon オレンジ AGT；0.22% Telo

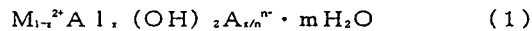
n ルビー A5B；0.20% Telon ブルー AFN；

1.0% Levegal FTS；0.5% Avolon IS；pH 5.5；98℃/60分

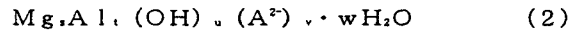
本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりである。

※50 【0080】 1. 繊維が、細かく分割されたハイドロタ

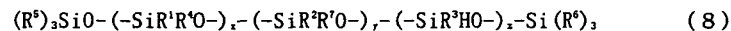
ルサイト及び/または殊に一般式(1)



式中、M²⁺はマグネシウムまたは亜鉛、殊にマグネシウムを表し、Aⁿ⁻は価数nを有し、かつOH⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻、ケイ酸塩、



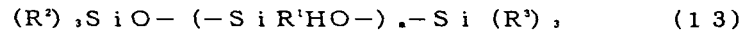
式中、sは1~15の数であり、tは1~8の数であり、uは1~40の数であり、wは0~20の数であり、vは1~5の数であり、そしてA²⁻はCO₃²⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊にCO₃²⁻である、その他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を含み、そしてこれにより金属アルミニウムヒドロキシ化



式中、xは0~500の数であり、yは0~300の数であり、そしてzは0~300の数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は相互に独立して炭素原子1~4個を有する飽和及び/または不飽和の、随時また分枝鎖状であってもよいアルキル残基及び/または随時またアルキル置換されていてもよい炭素原子6~9個を有するアリール残基を表し、そしてR⁷は炭素原子6~18個を有するアルキル残基または水素を表す、ものであることを特徴とする、上記1に記載のエラストン繊維。

【0082】3. ポリオルガノシロキサンに対する式

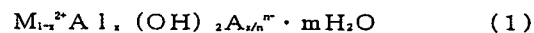
(8)において、xが0~100の数、殊に0の数である★



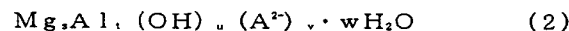
のものであり、ここに式(13)においてm=5~200であり、残基R¹、R²、R³が相互に独立して式

(8)に関連して同じ名称の残基としての意味を有し、

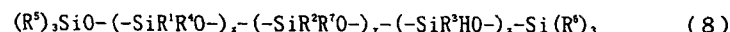
そしてポリオルガノシロキサン及びポリオルガノハイドロジェンシロキサンが4:1乃至1:4間の定量的比率☆



式中、M²⁺はマグネシウムまたは亜鉛、殊にマグネシウムを表し、Aⁿ⁻は価数nを有し、かつOH⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻、ケイ酸塩、



式中、sは1~15の数であり、tは1~8の数であり、uは1~40の数であり、wは0~20の数であり、vは1~5の数であり、そしてA²⁻はCO₃²⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻、ケイ酸塩、酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊にCO₃²⁻である、その他の塩基性金属アルミニウムヒドロキシ化合物を含み、そしてこれにより金属アルミニウムヒドロキシ化



式中、xは0~500の数であり、yは0~300の数であり、そしてzは0~300の数であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は相互に独立して炭素原子1~4個を有する飽和及び/または不飽和の、随時また分枝鎖状であってもよいアルキル残基及び/または随時またアルキル置換されていてもよい炭素原子6~9個を有する

*酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊にCO₃²⁻であり、0<x≤0.5及び0≤m<1である、または殊に式(2)

※化合物が0.1~30重量%、殊に0.5~25重量%のポリオルガノシロキサン及び/またはポリオルガノハイドロジェンシロキサンで被覆されることを特徴とする、少なくとも85%のセグメント化されたポリウレタンからなる増大された耐塩素性を有するエラストン繊維。

【0081】2. ポリオルガノシロキサンが、一般式

(8)

★り、yが0~100の数、殊に5~50であり、そしてzが0~100の数、殊に5~60であり、そして合計x+y+z=25~300であることを特徴とする、上記2に記載のエラストン繊維。

【0083】4. ポリオルガノシロキサンに対する式

(8)において、xが3~500の数であり、y=0及びZ=0であることを特徴とする、上記2に記載のエラストン繊維。

【0084】5. ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが、一般式(13)

☆で存在することを特徴とする、上記1~4のいずれかに記載のエラストン繊維。

【0085】6. ポリウレタンが、細かく分割されたハイドロタルサイトまたは殊に一般式(1)

◆酢酸塩またはシュウ酸塩よりなる群から選ばれる陰イオン、殊にCO₃²⁻であり、0<x≤0.5及び0≤m<1である、または殊に式(2)

化合物が0.1~30重量%、殊に0.5~25重量%のポリオルガノシロキサン及び/またはポリオルガノハイドロジェンシロキサンで被覆されることを特徴とする、ポリウレタン組成物。

【0086】7. ポリオルガノシロキサンが、一般式(8)

アリール残基を表し、そしてR⁷は炭素原子6~18個を有するアルキル残基または水素を表す、ものであることを特徴とする、上記6に記載のポリウレタン。

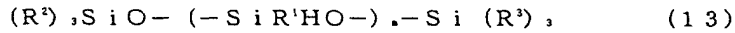
【0087】8. ポリオルガノシロキサンに対する式

(8)において、xが0~100の数、殊に0の数であり、yが0~100の数、殊に5~50であり、そして

zが0~100の数、殊に5~60であり、そして合計
 $x + y + z = 25 \sim 300$ であることを特徴とする、上
 記7に記載のポリウレタン組成物。

【0088】9. ポリオルガノシロキサンに対する式

(8)において、xが3~500の数であり、y=0及*



のものであり、ここに式(13)において $m = 5 \sim 20$
 0であり、残基 R^1 、 R^2 、 R^3 が相互に独立して式

(8)に関連して同じ名称の残基としての意味を有し、
 そしてポリオルガノシロキサン及びポリオルガノハイド
 ロジェンシロキサンが4:1乃至1:4間の定量的比率
 で存在することを特徴とする、上記6~9のいずれかに
 記載のポリウレタン組成物。 ※

* び $Z = 0$ であることを特徴とする、上記7に記載のポリ
 ウレタン組成物。

【0089】10. ポリオルガノハイドロジェンシロキ
 サンが、一般式(13)

※【0090】11. 好ましくは合成硬質繊維、例えばポ
 リアミド、ポリエステルまたはポリアクリル繊維及び/
 または天然繊維、例えば羊毛、絹または木綿との混合物
 における、上記1~5のいずれかに記載のポリウレタン
 繊維を用いることにより製造される、織物製品、殊に編
 み物、洋品類または織物。

フロントページの続き

(72)発明者 ハンス・ヨアヒム・ボルベバー
 ドイツ47800クレーフェルト・シャイブラ
 ーシュトラッセ85

★20

★(72)発明者 カリン・アンケ・ハインリヒ
 ドイツ41540ドルマゲン・ベダウシュトラ
 ーッセ37